

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93417

(P2002-93417A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-274975 (P2000-274975)

(22) 出願日 平成12年9月11日 (2000.9.11)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 御書 至

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 丸本 光弘

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L i - C o 系複合酸化物、ならびにそれを用いた正極板およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 優れた放電負荷特性およびサイクル特性を有し、塗工密度が高く、高容量なリチウムイオン二次電池、およびそれに用いられる L i - C o 系複合酸化物、正極板を提供する。

【解決手段】 粒径が  $1\mu\text{m}$  ~  $6\mu\text{m}$  の小粒径群と、粒径が  $15\mu\text{m}$  ~  $22\mu\text{m}$  の大粒径群とから主としてなり、大粒径群に対する小粒径群の重量比が 0.25 ~ 0.60 である L i - C o 系複合酸化物、ならびにそれを用いた正極板およびリチウムイオン二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $6\mu\text{m}$ の小粒径群と、粒径が $15\mu\text{m}$ ～ $22\mu\text{m}$ の大粒径群とから主としてなるLi-Co系複合酸化物であって、大粒径群に対する小粒径群の重量比が0.25～0.60であることを特徴とするLi-Co系複合酸化物。

【請求項2】 請求項1に記載のLi-Co系複合酸化物を、正極活物質として有するリチウムイオン二次電池用正極板。

【請求項3】 請求項2に記載の正極板を備えるリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Li-Co（リチウム-コバルト）系複合酸化物、この酸化物を有する正極板、およびこの正極板を備えるリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にリチウムイオン二次電池は、電解液を含浸させたセパレータを正極板と負極板とで挟み込んでなる構造を有している。正極板および負極板は、正極活物質または負極活物質に導電材やバインダーなどを混合した正極活物質組成物または負極活物質組成物を金属箔などの集電体上に塗布し、乾燥・圧延を施して、正極活物質層または負極活物質層を形成してなるものである。正極活物質としては、化学的に安定で、取り扱いが容易であり、しかも高容量の二次電池を製造できる点でLi-Co系複合酸化物が最も多く実用に供されている。また負極活物質としては黒鉛化炭素が一般に用いられる。

【0003】Li-Co系複合酸化物は、通常粒状で用いられるが、その平均粒径によって、得られるリチウムイオン二次電池の性能が左右される。たとえば、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微粉末状のLi-Co系複合酸化物を用いると、放電負荷特性に優れ、高容量のリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、たとえば平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以上のLi-Co系複合酸化物を用いると、正極活物質組成物を集電体上に塗布する際の塗工密度を増加でき、かつ異常な電池反応が起こりにくい安全性の高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下のLi-Co系複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池では、正極活物質の密度が小さく、このため正極活物質層を形成すべく正極活物質組成物を集電体上に塗布する際の塗工密度が減少してしまい、体積容量が減少したり、圧延率上昇により放電負荷特性が低下する不具合がある。さらに該Li-Co系複合酸化物が微粉末状であることで、充放電サイクルの繰返しによって結晶性が劣化するためサイクル特性に劣る問題が

あった。

【0005】また平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以上のLi-Co系複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池では、抵抗増大による放電負荷特性の低下が問題であった。

【0006】本発明は、優れた放電負荷特性およびサイクル特性を有し、塗工密度が高く、高容量なリチウムイオン二次電池、およびそれに用いられるLi-Co系複合酸化物、正極板を提供することをその目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。本発明は以下のとおりである。

(1) 粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $6\mu\text{m}$ の小粒径群と、粒径が $15\mu\text{m}$ ～ $22\mu\text{m}$ の大粒径群とから主としてなるLi-Co系複合酸化物であって、大粒径群に対する小粒径群の重量比が0.25～0.60であることを特徴とするLi-Co系複合酸化物。

(2) 上記(1)に記載のLi-Co系複合酸化物を、正極活物質として有するリチウムイオン二次電池用正極板。

(3) 上記(2)に記載の正極板を備えるリチウムイオン二次電池。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のLi-Co系複合酸化物は、その粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $6\mu\text{m}$ のLi-Co系複合酸化物（以下、小粒径群（A）ともいう。）と、その粒径が $15\mu\text{m}$ ～ $22\mu\text{m}$ のLi-Co系複合酸化物（以下、大粒径群（B）ともいう。）とから主としてなる。

【0009】本発明のLi-Co系複合酸化物は、上記粒径を各々有する小粒径群（A）および大粒径群（B）から主としてなるが、小粒径群（A）および大粒径群（B）以外の粒径を有するLi-Co系複合酸化物（以下、他の粒径群（C）ともいう。）を含んでいてもよい。他の粒径群（C）は、その粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のもの、その粒径が $6\mu\text{m}$ を超えて $15\mu\text{m}$ 未満のもの、ならびにその粒径が $22\mu\text{m}$ を超えるものを含有する。本発明のLi-Co系複合酸化物は、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のものを6重量%以上含有すると、充放電サイクルの繰返しによって結晶性が低下する不具合があり、粒径が $6\mu\text{m}$ を超えて $15\mu\text{m}$ 未満のものを8重量%以上含有すると、塗工密度が減少する不具合があり、また粒径が $22\mu\text{m}$ を超えるものを5重量%以上含有すると、抵抗増大により放電負荷特性が低下する不具合がある。したがって本発明のLi-Co系複合酸化物においては、他の粒径群（C）の含有量を可及的に少なくすることが望ましい。該他の粒径群（C）の含有量は、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

【0010】小粒径群（A）、大粒径群（B）および他の粒径群（C）の粒径は、以下の方法により測定するこ

とができる。測定対象となるLi-Co系複合酸化物を、水またはエタノールなどの有機溶媒に投入し、35kHz~40kHz程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。測定対象となるLi-Co系複合酸化物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率（入射光量に対する出力光量の比）が70%~95%となる量とする。この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザ光の散乱により個々のLi-Co系複合酸化物の粒径を計測する。

【0011】マイクロトラック粒度分析計では、観測された散乱強度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布を算出している。すなわち、Li-Co系複合酸化物が、レーザ光の照射によって得られる投影像と同面積の断面円を持つ球体であると想定し、この断面円の直径（球相当径）が粒径として計測される。

【0012】また本発明のLi-Co系複合酸化物は、大粒径群（B）に対する小粒径群（A）の重量比が0.25~0.60、好ましくは0.30~0.50である。該重量比が0.25未満であると、放電負荷特性の低下、容量の減少というような不具合がある。また該重量比が0.60を超えると、塗工密度の減少、サイクル特性の低下というような不具合がある。

【0013】本発明のLi-Co系複合酸化物としては、 $LiCoO_2$ 、 $Li_xCo_{1-x}Me_xO_2$ で示されるものが挙げられる。後者において、Aは0.05~1.5、特に0.1~1.1とするのが好ましい。Xは0.01~0.5、特に0.02~0.2とするのが好ましい。元素Meとしては、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Niなどの周期律表の3~10族元素、B、Al、Ge、Pb、Sn、Sbなどの13~15族元素が挙げられる。本発明においては、小粒径群（A）と大粒径群（B）とで、Li-Co系複合酸化物は同じものであってもよく、また互いに異なるものであってもよいが、小粒径群（A）および大粒径群（B）が、共に $LiCoO_2$ で実現されるのが好ましい。

【0014】次に、本発明のLi-Co系複合酸化物の好ましい作製方法を以下に例示する。なお、本発明においてLi-Co系複合酸化物の作製方法は以下の方法に限定されるものではない。

【0015】上記作製方法の好ましい一例としては、出発原料となるリチウム化合物とコバルト化合物とを、コバルトとリチウムとの原子比が1:1~0.8:1となるように混合し、その混合物を温度700℃~1200℃の大気雰囲気下で、3時間~50時間加熱するなどして反応させ、さらに反応して出来たものを粉碎して粒状物とし、その中から上述の範囲内の粒径のものを振り分けるといった方法が挙げられる。

【0016】上記作製方法の好ましい他の例としては、上記の粉碎して得られた粒状物をさらに熱処理する方法、たとえば、この粉碎して得られた粒状物を400℃

~750℃、特に450℃~700℃程度の温度下で0.5時間~50時間、特に1時間~20時間程度加熱する方法が挙げられる。

【0017】また、この粉碎して得られた粒状物の熱処理は、どのような雰囲気下でも行うことができ、たとえば、大気雰囲気下や、窒素またはアルゴンといった不活性ガス雰囲気下で行うことができる。但し、雰囲気中に炭酸ガスが存在すると、炭酸リチウムが生じて不純物の含有量が増大するおそれがあるため、炭酸ガスの分圧が10mmHg程度以下の雰囲気下で行うのが好ましい。

【0018】上記の出発原料となるリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、ハロゲン化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、炭酸リチウムなどや、これらの混合物が挙げられる。出発原料となるコバルト化合物としては、酸化コバルト、水酸化コバルト、ハロゲン化コバルト、硝酸コバルト、シュウ酸コバルト、炭酸コバルトなどや、これらの混合物が挙げられる。なお、 $Li_xCo_{1-x}Me_xO_2$ で示されるLi-Co系複合酸化物を作製するのであれば、リチウム化合物とコバルト化合物との混合物に、置換元素の化合物を必要量添加すれば良い。

【0019】本発明のLi-Co系複合酸化物は、小粒径群（A）、大粒径群（B）および他の粒径群（C）を合わせたLi-Co系複合酸化物全体の平均粒径が、好ましくは6μm~14μm、より好ましくは8μm~12μmとなるように実現される。該平均粒径（μm）は、上記のマイクロトラック粒度分析計を用いて上述のように個々の粒状物の粒径（D1、D2、D3・・・）を測定する際、各粒径毎の存在個数（N1、N2、N3・・・）を計測し、得られた個々の粒子の粒径（D）と各粒径毎の存在個数（N）とから、下記の式（1）を用いて算出できる。

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum ND^3 / \sum N)^{1/3} \quad (1)$$

【0020】本発明においては、小粒径群（A）および大粒径群（B）を特定の重量比で配合することで、上記範囲の平均粒径を実現する。これによって本発明のLi-Co系複合酸化物は、小粒径群（A）を含有することで優れた放電負荷特性を有する高容量のリチウムイオン二次電池を実現できる。また同時に、大粒径群（B）を有することで高い塗工密度を有し、これによって体積容量が増加するとともにサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できる。このように本発明においては、小粒径群（A）および大粒径群（B）がそれぞれ備える長所を引き出してなる高品位なリチウムイオン二次電池を得ることができる。さらに、単一の粒径群を用いて平均粒径を5μmを超えて15μm未満とした場合は異なり、大粒径群（B）の間に小粒径群（A）が充填されるので、上記場合と比較して密度がより向上され、したがってLi-Co系複合酸化物を有する正極活物質組成物を集電体上に塗布する際の塗工密度をより向上で

10

20

30

40

50

きる。

【0021】本発明のリチウムイオン二次電池用正極板は、上述のLi-C系複合酸化物を、正極活物質として有する。該正極板は、本発明のLi-C系複合酸化物、粒状の導電材およびバインダーを含有する正極活物質組成物を、集電体上に層状に形成してなる正極活物質層を有する。なお本明細書中でいう正極活物質層は、該正極活物質組成物を集電体上に塗工して層状に成形したものをさし、成形前の正極活物質組成物は含まない。

【0022】本発明において用いられる導電材としては、当分野において広く一般的に用いられているものを好適に用いることができ、特に限定されないが、たとえば人造あるいは天然の黒鉛類、またはケッチェンブラック、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、イクストラコンダクティブファーネスブラックなどのカーボンブラック類などといった炭素材料が挙げられる。なお、本発明でいう「粒状」には、鱗片状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカ状などが含まれるが、特に限定するものではない。

【0023】本発明においては、互いに異なる粒径範囲の二種以上の導電材を用いてもよいが、安定した各特性を有するリチウムイオン二次電池を得るためには、一種類の導電材を用いるのが好ましい。このような導電材は、その粒径が $0.5\mu\text{m}$ ～ $6\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。上記のように一種類の導電材を用いる場合、その粒径が $0.5\mu\text{m}$ 未満であると、塗工密度の低下によって体積容量が減少してしまうというような不具合があるため好ましくなく、また $6\mu\text{m}$ を超えると、分散性が低下することにより放電負荷特性が低下してしまうというような不具合があるため好ましくない。

【0024】なお、本発明でいう導電材の粒径とは、導電材を構成する粒子を球体と想定したときの断面円の直径（球相当径）をいい、電子顕微鏡を用いて測定できる。具体的には、最初に視野に粒子が20個以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影する。次に、写真に写った各粒子の像の面積を算出し、さらにこの算出された面積から同面積を持つ円の直径を算出する。導電材を構成する粒子は、この直径の断面円をもつ球体と想定し、この直径が導電材の粒径となる。

【0025】導電材の使用量は、従来と同様にたとえばLi-C系複合酸化物100重量部に対し、好ましくは4重量部～7重量部、より好ましくは5重量部～6重量部とすればよい。

【0026】ここで、上記のように本発明のリチウムイオン二次電池用正極板においては一種類の粒径範囲の導電材を用いる方が好ましいが、用いるLi-C系複合酸化物が上記のように互いに粒径範囲の異なる小粒径群（A）と大粒径群（B）とを配合してなるものであるもので、粒径範囲の異なる二種以上の導電材を用いたとして

も、一種の粒径範囲のLi-C系複合酸化物を用いた場合と比較して、正極活物質層内においてLi-C系複合酸化物および導電材の分散性が向上する利点もある。したがって品質のばらつきが少なく、より安定した上記各特性を有するリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0027】なお、正極活物質層を形成するためのバインダーとしては、従来と同様のもの、たとえばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが好適に利用される。該バインダーは、正極活物質100重量部に対し、好ましくは3重量部～5重量部、より好ましくは3.5重量部～4.5重量部配合される。

【0028】本発明において、正極板に用いられる集電体としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどで形成された箔やエキスパンドメタルなど従来と同様のものが利用できる。

【0029】以下に、本発明における正極活物質層の形成方法の好ましい一例を示す。本発明における正極活物質層の形成方法は、基本的には、①混練工程、②塗布工程、③乾燥工程、④圧延工程を有する。

【0030】①混練工程では、上記正極活物質組成物を、従来公知のN-メチルピロリドン中で、たとえばブラネタリディスバ混練装置（浅田鉄工所製）などの従来公知の混練装置を用いて混練して均一に分散させ、スラリーとする。この混練工程の際の条件は、まず正極活物質、導電材の全量を投入した後にポリフッ化ビニリデン（PVdF）のN-メチルピロリドン溶液を加え、全体がある程度の粘性を示す状態とする。

【0031】続く②塗布工程では、上記のようにして得られたスラリーを、集電体上に塗布する。該スラリーの塗布は、当分野において通常行われているようにコンマロールタイプあるいはダイコートタイプの塗工機などの従来公知の器具を用いて行う。

【0032】③乾燥工程では、集電体上に塗布されたスラリーを、温風乾燥炉などの従来公知の器具を用いて、 $100^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、5分間～20分間乾燥させる。

【0033】続いて④圧延工程では、圧延プレス機などの装置を用いて、上記の集電体上で乾燥されたスラリーを、圧延して層状とし、正極活物質層を形成する。本発明においては、圧延温度が好ましくは $15^{\circ}\text{C}$ ～ $35^{\circ}\text{C}$ 、かつ圧延率が好ましくは30%～40%の当分野で一般的な圧延条件のもとで圧延が施される。圧延して形成された正極活物質層の厚みは特に限定されないが、好ましくは $60\mu\text{m}$ ～ $140\mu\text{m}$ 程度である。

【0034】本発明のリチウム二次電池は、上述した正極板に加えて、さらに負極板、電解液などを備えるが、これらについては特に限定されるものではなく、従来公知の材料で好適に実現される。以下、本発明において用

いられる負極板および電解液の好ましい例を示す。

【0035】本発明において負極板は、負極活物質にバインダーなどを混合させてなる負極活物質層を、集電体上に設けて形成される。負極活物質としては、従来公知の負極活物質と同様に黒鉛化炭素が用いられる。このような黒鉛化炭素としては、比表面積が好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )が好ましくは $0.3380 \text{ nm}$ 以下、より好ましくは $0.3355 \text{ nm} \sim 0.3370 \text{ nm}$ 、 $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )が好ましくは $30 \text{ nm}$ 以上、より好ましくは $40 \text{ nm} \sim 70 \text{ nm}$ の黒鉛化炭素が特に好ましく用いられる。上記の数値範囲を満たす黒鉛化炭素としては、たとえばメソフェーズ系黒鉛化炭素が挙げられる。

【0036】なお、比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、電解液成分であるプロピレンカーボネートの分解反応が充電時に発生し、電池容量が低下することがあり好ましくない。また、結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )が $0.3380 \text{ nm}$ を超えていたり、 $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )が $30 \text{ nm}$ 未満であると、負極板の電位が上昇して電池の平均放電電位が低下することがあり好ましくない。

【0037】なお、結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )および $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )は、日本学術振興会法により測定することができる。以下に具体的に説明する。

【0038】最初に、X線標準用高純度シリコンをメノウ乳鉢で $325$ メッシュ標準篩以下に粉碎して標準物質を作製し、この標準物質と被測定試料の黒鉛化炭素とをメノウ乳鉢で混合(黒鉛化炭素 $100$ 重量%に対して標準物質 $10$ 重量%)してX線用試料を作製する。このX線用試料を、たとえばX線回析装置RINT2000

(理学電機社製、X線源:  $\text{Cu K}\alpha$ 線)の試料板に均一に充填する。次に、X線管球への印加電圧を $40 \text{ kV}$ 、印加電流を $50 \text{ mA}$ に設定し、更に走査範囲を $2\theta = 23.5^\circ \sim 29.5^\circ$ 、スキンスピードを $0.25^\circ/\text{min}$ として、炭素の $002$ ピークおよび標準物質の $111$ ピークを測定する。続いて、得られたピーク位置およびその半値幅から、上記のX線回析装置に付属の黒鉛化度計算用ソフトを用いて、結晶格子の面間距離( $d_{002}$ )および $c$ 軸方向の結晶子寸法( $L_c$ )を算出する。

【0039】本発明において黒鉛化炭素の比表面積の測定は、「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁～第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)により行うことができる。このような窒素を吸着体とする気相吸着法を応用した該比表面積の測定は、たとえば比表面積計モノソープ(クアンタクロム社製)などを用いて好適に行うことができる。

10

20

30

40

50

【0040】本発明において黒鉛化炭素は、通常の黒鉛系負極活物質と同様に粒状で用いられる。黒鉛化炭素を構成する粒子の形状は特に限定されるものではなく、鱗片状、繊維状、球状、擬球状、塊状、ウィスカー状などであれば良い。

【0041】なお、本発明のリチウムイオン二次電池において、負極活物質と共に用いるバインダーとしては、従来と同様に、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどを用いることができる。また、負極板に用いる集電体としては、従来と同様のものが利用でき、銅、ニッケル、銀、ステンレスなどで形成された箔やエキスパンドメタルが挙げられる。

【0042】本発明における電解液の溶媒としては、ジエチルカーボネート(DEC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)から選ばれる少なくとも一種を含み、更にエチレンカーボネート(EC)と、プロピレンカーボネート(PC)と、ジメチルカーボネート(DMC)とを含む混合物が用いられる。上記混合物を構成する各成分の混合比は、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種においては、 $25$ 体積%～ $50$ 体積%であるのが好ましく、 $30$ 体積%～ $35$ 体積%であるのがより好ましい。エチレンカーボネートにおいては混合比が $4$ 体積%～ $20$ 体積%であるのが好ましく、 $6$ 体積%～ $18$ 体積%であるのがより好ましい。プロピレンカーボネートにおいては混合比が $3$ 体積%～ $17$ 体積%であるのが好ましく、 $5$ 体積%～ $15$ 体積%であるのがより好ましい。また、ジメチルカーボネートにおいては混合比が $40$ 体積%を超えて $60$ 体積%以下であるのが好ましく、 $45$ 体積%～ $55$ 体積%であるのがより好ましい。なお本発明において電解液にジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートのどちらも混合させる場合には、これらを合計した量が上記混合比を満たすものとする。

【0043】ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種においては、上記混合比が $25$ 体積%未満であると電解液の凝固点が増大して、特に $-20^\circ\text{C}$ 以下の低温下において、電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性および低温特性を低下させることがあり好ましくない。一方、上記混合比が $50$ 体積%を超えると電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性を低下させることがあり好ましくない。

【0044】エチレンカーボネートにおいては、上記混合比が $4$ 体積%未満であると負極板表面で安定な皮膜が形成されにくく、サイクル特性を低下させる恐れがあり好ましくない。また上記混合比が $20$ 体積%を超えると、電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性が低下させることがあり好ましくない。

【0045】プロピレンカーボネートにおいては、上記混合比が3体積%未満であると充放電サイクルに伴うインピーダンスの増加の抑制効果が小さくなり、サイクル特性を低下させる恐れがあり好ましくない。上記混合比が17体積%を超えると、電解液の粘度が上昇して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性を低下させることがあり好ましくない。

【0046】ジメチルカーボネートにおいては、上記混合比が40体積%以下であると電解液の粘度が上昇して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性を低下させることがあり好ましくない。上記混合比が60体積%を超えると、電解液の凝固点が増大して、特に-20℃以下の低温下において、電池の内部抵抗を増大させ、サイクル特性および低温特性を低下させることがあり好ましくない。

【0047】本発明のリチウムイオン二次電池において、電解液としては、上記の混合溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ といったリチウム塩から選ばれる一種または二種以上を溶解したものをを用いれば良い。電解液のリチウム塩濃度は、好ましくは0.1モル/L~2モル/L、より好ましくは0.5モル/L~1.8モル/Lとなるように調製される。リチウム塩の濃度が0.1モル/L未満であると、電解液としてのイオン伝導度が十分に得られず、電池としての機能が損なわれてしまい好ましくない。また該リチウム塩の濃度が2モル/Lを超えると、電解液の粘度が増大して低温特性やハイレート特性が低下するため好ましくない。

【0048】なお負極板の作製方法は、特に限定されず、当分野において一般的に行われている方法によって好適に作製することができる。また上記正極板、負極板、電解液を、従来から広く用いられているセパレータ、電池缶などを用いて当分野において一般的に行われているように組立てることによって、本発明のリチウムイオン二次電池を好適に製造することができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示す。実際に、本発明のリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行なった。

#### 実施例1

〔正極板の作製〕小粒径群A1（粒径：3 $\mu\text{m}$ ）および大粒径群B1（粒径：17 $\mu\text{m}$ ）を、大粒径群B1に対する小粒径群A1の重量比が0.30となるように混合してなる本発明の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）90重量部と、導電材となるMCMB（粒径：6 $\mu\text{m}$ ）6重量部と、バインダーとなるポリフッ化ビニリデン（PVdF）4重量部とを、N-メチルピロリドン中に均一に分散してなる正極活物質組成物を、プラネタリディスバ混練装置（浅田鉄工所製）を用いて混練してスラリーとした。 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物全体の平均粒径

は、13 $\mu\text{m}$ であった。上記の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の粒径、平均粒径および導電材の粒径は、マイクロトラック粒度分析計SALD-3000J（島津製作所製）を用いて測定した。また上記の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物および導電材の比表面積は、比表面積計モノソープ（クアンタクロム社製）を用いて測定した。上記スラリーを集電体となるアルミニウム箔（厚み：20 $\mu\text{m}$ ）の両面に塗布し、乾燥させ、ついで室温で、35%の圧延率にて圧延処理して正極活物質層を形成し、アルミニウム箔の片面あたり18 $\text{mg}/\text{cm}^2$ の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物を有する正極板とした。

【0050】〔負極板の作製〕負極活物質となる黒鉛化炭素（ファイバー状黒鉛、比表面積：1.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶格子の面間距離：0.3360nm、c軸方向の結晶子寸法：50nm）95重量部と、バインダーとなるポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量部と、N-メチルピロリドン50重量部とを混合してスラリー化し、このスラリーを集電体となる銅箔（厚み14 $\mu\text{m}$ ）の両面に塗布し、乾燥させた。なお負極活物質の比表面積は、上記と同様に比表面積計モノソープ（クアンタクロム社製）を用いて測定した。負極活物質の結晶格子の面間距離およびc軸方向の結晶子寸法は、X線回折装置RINT2000（理学電機社製、X線源：CuK $\alpha$ 線）を用い、上述した条件にて測定した。次に、この銅箔に圧延温度：120℃、圧延率：22%の圧延条件で圧延処理を施し、負極板を得た。

【0051】〔電解液の調製〕ジエチルカーボネート4体積%と、エチルメチルカーボネート29体積%と、エチレンカーボネート11体積%と、プロピレンカーボネート9体積%と、ジメチルカーボネート47体積%との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を、その濃度が1.0モル/L（調製後の電解液に対し）となるように溶解させて電解液を調製した。

【0052】〔リチウムイオン二次電池の組立〕上記で作製した正極板と負極板とを、多孔質のポリエチレン-ポリプロピレン複合セパレータを介して捲巻し、これを円筒型の電池缶（外径18mm、高さ650mm）に収容した。さらに、上記で得た電解液をセパレータに含浸させ、リチウムイオン二次電池を得た。

#### 【0053】実施例2

上記小粒径群A1および大粒径群B1を、大粒径群B1に対する小粒径群A1の重量比が0.45となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物全体の平均粒径は、10 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0054】実施例3

上記小粒径群A1および大粒径群B1を、大粒径群B1に対する小粒径群A1の重量比が0.55となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物全体の平

均粒径は、7  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0055】実施例4

小粒径群A2（粒径：5  $\mu\text{m}$ ）および上記大粒径群B1を、大粒径群B1に対する小粒径群A2の重量比が0.30となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。Li-Co系複合酸化物全体の平均粒径は、14  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0056】実施例5

上記小粒径群A2および大粒径群B1を、大粒径群B1に対する小粒径群A2の重量比が0.60となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。Li-Co系複合酸化物全体の平均粒径は、8  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0057】実施例6

上記小粒径群A1および大粒径群B2（粒径：21  $\mu\text{m}$ ）を、大粒径群B2に対する小粒径群A1の重量比が0.40となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。Li-Co系複合酸化物全体の平均粒径は、12  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0058】実施例7

上記小粒径群A1および大粒径群B2を、大粒径群B2に対する小粒径群A1の重量比が0.55となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。Li-Co系複合酸化物全体の平均粒径は、9  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0059】比較例1

上記小粒径群A1および大粒径群B1を、大粒径群B1に対する小粒径群A1の重量比が0.20となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。Li-Co系複合酸化物全体の平均粒径は、16  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0060】比較例2

上記小粒径群A1および大粒径群B1を、大粒径群B1に対する小粒径群A1の重量比が0.70となるように混合した以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。Li-Co系複合酸化物全体の平均粒径は、5  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0061】比較例3

上記小粒径群A1を単独で用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0062】比較例4

上記小粒径群A2を単独で用いた以外は、実施例1と同様

＊様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0063】比較例5

上記大粒径群B1を単独で用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0064】比較例6

上記大粒径群B2を単独で用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0065】比較例7

他の粒径群C1（粒径：10  $\mu\text{m}$ ）を単独で用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0066】比較例8

他の粒径群C2（粒径：24  $\mu\text{m}$ ）を単独で用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0067】上記のように作製した実施例1～7および比較例1～8の各リチウムイオン二次電池について、以下の手順でサイクル特性試験および放電負荷特性試験を行った。

【0068】〔サイクル特性試験〕上記で得られた各リチウムイオン二次電池について、①1CA（1600mA）の定電流で電圧の上限を4.2Vとした2.5時間の充電と、②充電後の1時間の休止と、③1CAの定電流で電圧が3.0Vとなる時点までの放電と、④放電後の1時間の休止との四工程を1サイクルとして、室温（20℃）下で100回繰り返し、100サイクル目における放電容量（mA・H）を初回の放電容量で割って、容量維持率（%）をそれぞれ算出した。

【0069】〔放電負荷特性試験〕上記で得られた各リチウムイオン二次電池について、1CAで充電電圧が4.2Vとなるまで2.5時間充電し、1時間休止した後、電圧が3.0Vとなるまで0.2CA（3200mA）で放電を行った。1時間の休止後、1CAで充電電圧が4.2Vとなるまで2.5時間充電して1時間休止した後、電圧が3.0Vとなるまで2CA（3200mA）で放電を行った。0.2CAでの放電における放電容量（mA・H）に対する2CAでの放電における放電容量（mA・H）の割合（%）を算出した。実施例1～7については表1に、比較例1～8については表2に、上記各試験結果をそれぞれ示す。

#### 【0070】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
小粒径群(A)	A1	A1	A1	A2	A2	A1	A1
大粒径群(B)	B1	B1	B1	B1	B1	B2	B2
他の粒径群(C)	-	-	-	-	-	-	-
重量比(A)/(B)	0.30	0.45	0.55	0.30	0.60	0.40	0.55
容量保持率(%)	92.6	91.8	92.7	91.6	92.8	92.2	91.7
放電負荷特性(%)	95.4	95.9	96.1	94.9	96.1	97.2	94.8

#### 【0071】

#### 【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
小粒径群(A)	A1	A1	A1	A2	-	-	-	-
大粒径群(B)	B1	B1	-	-	B1	B2	-	-
他の粒径群(C)	-	-	-	-	-	-	C1	C2
重量比((A)/(B))	0.20	0.70	-	-	-	-	-	-
容量保持率(%)	88.6	89.4	85.9	87.9	91.6	91.2	89.6	89.1
放電負荷特性(%)	89.8	91.6	96.2	97.4	88.7	87.5	94.6	82.1

【0072】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、優れた放電負荷特性およびサイクル特性を有し、塗工密度が高く、高容量なリチウムイオン二次電

\* 池、およびそれに用いられるLi-C系複合酸化物、正極板を提供することができる。本発明で得られたリチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコンなど  
\*10 の携帯用機器などに好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD04  
 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL07 AM03  
 AM04 AM05 AM07 DJ16 HJ01  
 HJ05  
 5H050 AA08 AA15 BA17 CA08 CB08  
 EA10 EA23 FA17 HA01 HA02  
 HA05

This Page Blank (uspto)